

# 金属アルコキシド重合による微粒子の形態制御と光学特性に関する研究

著者	峯 英一
号	3200
発行年	2003
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/8472">http://hdl.handle.net/10097/8472</a>

氏 名	みね えい いち		
授 与 学 位	博士 (工学)		
学 位 授 与 年 月 日	平成 16 年 3 月 25 日		
学 位 授 与 の 根 拠 法 規	学位規則第 4 条第 1 項		
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 化学工学専攻		
学 位 論 文 題 目	金属アルコキシド重合による微粒子の形態制御と光学特性に関する研究		
指 導 教 官	東北大学教授 今野 幹男		
論 文 審 査 委 員	主査 東北大学教授 今野 幹男	東北大学教授 佐藤 次雄	
	東北大学教授 猪股 宏		

## 論文内容要旨

### 第1章 緒論

微粒子材料は通常 1mm 以下のサイズの粒子からなり、表面に露出する原子の数が相対的に多くなることから、物性に占める比表面積の影響が大きいのが特徴である。また、その工業的な応用分野也多岐にわたっている。微粒子に要求される特性は、例えば本研究で取り扱う金属酸化物粒子では、粒子径が揃ったいわゆる単分散粒子であること、高純度で化学組成が制御されていること、球状であることが挙げられる。金属酸化物微粒子の合成ではブレイクダウンプロセスが用いられることが多いが、十分な組成の均一性を達成するためには、粉碎・焼成を繰り返す必要があるが生じ、サブミクロン単分散粒子への制御が極めて困難である。これに対し原子、分子、イオンなどから粒子を形成、成長させるビルドアッププロセスで、比較的組成均一性の高い生成物が得られる。ビルドアッププロセスは気相法と液相法に大別される。液相法の一つである金属アルコキシド重合法は金属酸化物粒子の合成に用いられるが、他の手法に比べ組成制御が容易、高純度の生成物を得やすいといった点で優れている。

微粒子合成において制御しなければならないもう一つの要素は微粒子の形態である。微粒子の形態は生成条件や特定結晶面の発達のように、粒子形成機構を反映して変化する。この微粒子の外的形状や層構造のような形状異方性が直接的に影響する材料特性も存在する。また、近年脚光を浴びるナノテクノロジーでは、ナノ～サブミクロンサイズの微細構造制御が要望されている。したがって、微粒子合成においては粒子形状の制御や、複合化による形態制御によって付加価値の高い粒子を得るのが重要と言える。しかし、前述した金属アルコキシド重合の多くは粒子合成プロセスにおける測定・解析が困難であり、粒子形成機構について実験的な検討が十分に行われていない。そのため、粒子形態の制御因子は必ずしも明確ではなく、粒子形態を十分に制御出来ていないのが現状である。

本研究では、金属アルコキシド重合によって形態を制御した粒子を生成することを目的とした。金属アルコキシドとしてシリコンアルコキシドとチタニウムアルコキシドの加水分解により、それぞれシリカ粒子、チタニア粒子を合成し、粒子形態と粒径分布に影響を与える因子の探索を行った。また、上記の金属アルコキシド重合を利用した粒子形態制御として、シリコンアルコキシド重合による金ナノ粒子のカプセル化、およびチタニウムアルコキシドによる単分散シリカ粒子のカプセル化を行い、単分散カプセル化粒子の合成条件を探索した。合成したチタ

ニア粒子とチタニアカプセル化粒子については粒子配列体を作製し、光学特性から粒径分布および粒子形態を評価した。シリカカプセル化金ナノ粒子については、粒子分散コロイドの光学特性から粒子形態を評価した。

## 第2章 シリコンアルコキシド重合における溶媒の影響

シリコンアルコキシドは加水分解反応性が低く、他の金属アルコキシドよりも比較的容易に単分散粒子合成が可能である。そのためシリコンアルコキシド重合は金属アルコキシド重合のモデル系と位置付けられている。粒子形成機構に関する従来の検討から、生成粒子の粒径分布は凝集成長過程の粒子間静電相互作用に強く依存するとされている。粒子間静電相互作用は粒子の持つ表面電位や反応溶液の pH、溶媒の誘電率などによって変化するため、溶媒であるアルコールの種類に影響を受けることが予想される。一般に EtOH が溶媒として用いられるが EtOH 以外のアルコールを用いて粒子合成を行い生成粒径や粒子形状の違いを報告する例もある。しかしながら、溶媒の影響について詳細は明らかでない。そこで、2 章では代表的なアルコールである EtOH、1-PrOH、1-BuOH 中でテトラエチルオルトシリケートを加水分解してシリカ粒子合成を行い、生成シリカ粒子の粒径や形状を静電相互作用の観点から検討した。各アルコール中で合成した粒子の粒径は 1-BuOH 系 > 1-PrOH 系 > EtOH 系となり、1-BuOH 系では凝集による非球状粒子も見られた。粒子間静電相互作用の指標となる粒子の $\zeta$ 電位は、粒子成長過程において EtOH 系  $\approx$  1-PrOH 系 > 1-BuOH 系であった。また、同一条件で合成した球状単分散粒子を各溶媒系に再分散させた場合の $\zeta$ 電位は EtOH 系 > 1-PrOH 系 > 1-BuOH 系となった。反応条件と等しい水濃度のアルコール溶液の誘電率は EtOH 系 > 1-PrOH 系 > 1-BuOH 系であったことから、粒子表面の解離基 SiOH は高誘電率の溶媒において解離しやすくなると考えた。以上から反応中の粒子間に作用する静電反発ポテンシャルは EtOH 系 > 1-PrOH 系 > 1-BuOH 系の順と考えられる。したがって、シリコンアルコキシド重合では溶媒が反応中の粒子間静電相互作用に影響を及ぼし、粒子分散安定性を変化させるため、粒径および粒子形状に違いが生じたと考えられる。

## 第3章 球状単分散チタニア粒子合成

チタニア(酸化チタン)は各種光機能材料や誘電体など、機能性材料として様々な分野で応用が期待される。これまで、ゾル・ゲル法によるチタニア粒子合成では、ポリマー分散安定剤の添加により分散安定性を制御し凝集の少ない粒子を得る方法が一般的だった。しかし、そのような制御下でも非球状粒子や多分散性粒子が生成することが問題となっていた。そこで球状単分散チタニア粒子合成法の開発を目的として次のような検討を行った。まず EtOH 単一溶媒中でチタニウムテトライソプロポキシドの加水分解を行い、その際に添加する触媒種が生成粒子の形態に及ぼす影響を検討した。その結果、塩基性触媒添加時に凝集の少ない粒子が生成することがわかったが、生成粒子の形状は均一ではなかった。また、塩基性触媒存在下で加水分解反応を阻害する配位子を添加して反応速度を低下させた場合も、均一形状の粒子は見られなかった。次に EtOH に対し所定量の第二溶媒を加え、塩基性触媒存在下で粒子合成を行った。第二溶媒は粒子形状に大きな影響を与え、EtOH/CH<sub>3</sub>CN 混合系では球状単分散粒子が得られた。その粒径分布は触媒濃度、水濃度、反応温度で制御可能であり、最も単分散性が高い条件では平均粒径 740nm、分散度 4.7%の粒子が得られた。この単分散粒子合成系に電解質を添加した場合、シリコンアルコキシド重合に見られる粒子径の増加はほとんど観察されず、静電相互作用以外の粒子間相互作用が存在することが示唆された。この非静電的相互作用が粒子形成機構に影響を与え球状粒子が生成したと考えられる。球状単分散性粒子は一般に自己組織化によ

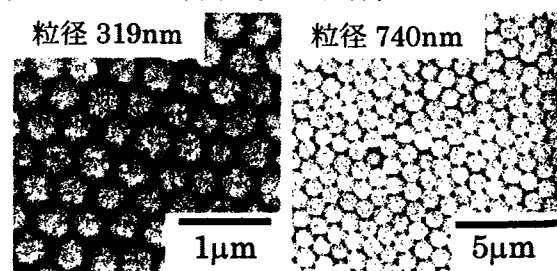


図 1 粒子配列体表面の SEM 像

り配列し、光の伝播を制御する粒子配列型フォトニック結晶となることが知られている。そこで、合成した粒子を用いて粒子配列体を作製し、光学特性から粒子の形態を評価した。その結果、図 1 に示すように粒子配列が観察され、配列体の反射スペクトルの特定波長にピークを持つことを確認した。以上から本重合法によってフォトニック結晶となる球状単分散性チタニア粒子の合成が可能であることがわかった。

#### 第4章 金属ナノ粒子のシリカカプセル化

ナノ粒子はサイズ効果によりバルクと異なる物性を示し、新しい機能性材料としての展開が期待される。ナノ粒子は凝集しやすく、その特性を維持するには分散安定化が必須である。分散安定化の方法としては従来、ナノ粒子をシリカでカプセル化して物理的な障壁をつくり、凝集を抑制させることが行われている。ナノ粒子のシリカカプセル化プロセスでは、ナノ粒子間の凝集防止、ナノ粒子を包含しないシリカ粒子(シリカ新粒子)の発生を抑制することが必要になる。従来のカプセル化プロセスでは、金ナノ粒子カプセル化においてナノ粒子間凝集と新粒子発生を防止する手法が報告されているが、この方法は多段階操作と長時間の反応を要していた。そこで本研究では金属アルコキシド重合による粒子形態制御を利用して、金ナノ粒子を直接的にコーティングする簡便なカプセル化プロセスの開発を行った。カプセル化はシリコンアルコキシドシード重合を応用し、シード粒子にはクエン酸還元法によって合成される 15nm の金ナノ粒子分散液をそのまま用いた。シリカカプセル化において触媒であるアンモニア濃度が高くなると、シリカ粒子内部で金ナノ粒子が凝集した、多核カプセル化粒子が生成した。これは系内の高イオン濃度により静電遮蔽効果が強く働き粒子間の静電反発力が失われ、カプセル化する前に金ナノ粒子が凝集したことを示唆している。一方、開始剤である水濃度が高いときやアンモニア濃度が低いときは、シリカ新粒子が生成した。これらの条件は溶媒の誘電率が高くなる、あるいはイオン強度が低くなることからカプセル化粒子と反応性シリカ種の間で静電反発力が強く働き、シリカ新粒子が析出したものと考えられる。水/アンモニア濃度を最適化すると図 2 に示す単核カプセル化粒子が生成した。このとき、モノマー初濃度を変えることで 29~88nm の範囲でシリカ被覆層の厚さを制御することができた。これらのカプセル化粒子分散液の透過スペクトルは、金ナノ粒子のプラズモン吸収ピークとほぼ等しい波長にピークを持ち、カプセル化後もナノ粒子の光学特性を保持していることがわかった。

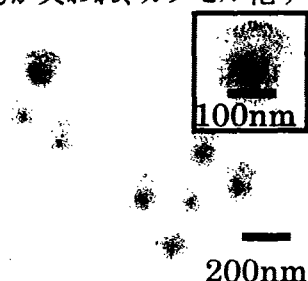


図 2 シリカカプセル化金ナノ粒子

#### 第5章 単分散シリカ粒子のチタニアカプセル化

従来チタニア粒子は球状単分散粒子を得るのが困難なため、球状単分散シリカ粒子を核としてチタニアでカプセル化する方法が考案されている。このカプセル化プロセスでは、シリカよりも凝集しやすいチタニア層を被覆するため、重合中の粒子の分散安定性を保つことが大きな課題だった。本章では 3 章で考案したチタニア粒子合成プロセスを応用し、高単分散性カプセル化粒子の合成を試みた。シリコンアルコキシド重合で合成した粒子分散液(平均粒径 264nm、分散度 2.8%)を洗浄し、溶媒をエタノールに置換したものをシード溶液とした。球状チタニア粒子が生成する条件で、添加するシード粒子濃度を変化させてカプセル化した結果、低いシード粒子濃度ではチタニア新粒子が発生した。一方、シリカ粒子濃度を高くし 0.44~3.22g/l とした場合には、13.8~96.5nm のチタニアシェル厚を持つ分散度 5%未満の高単分散球状カプセル化粒子を合成することが出来た。また、作製した粒子は自己組織化によって単層規則配列したことから粒子の単分散性が高いことが示された。これらの配列体の透過スペクトルにはピークが存在し、チタニアシェル層が厚くなるほど長波長側にシフトすることがわかった。これはカプセル化による粒径の増加と屈折率の高いチタニア層の体積分率が増加するためである。

## 第6章 総括

金属アルコキシド重合における形態制御の支配因子について検討し、溶媒種による影響が大きいことを指摘した。第2章のシリコンアルコキシド重合では、溶媒の誘電率による粒子間静電相互作用により、生成粒子形態が異なると考察した。一方、第3章のチタニア粒子合成系では、EtOH/CH<sub>3</sub>CN 混合系で非静電的な相互作用の存在を示唆した。これらの粒子間相互作用によって粒子の分散安定性を十分に制御できる反応系では、金属アルコキシドを利用して核粒子に直接被覆層を形成できることを明らかにした。第4章の金ナノ粒子のシリカカプセル化では、シリコンアルコキシド重合と同様に静電相互作用を考慮することで単核カプセル化粒子が得られた。また、第5章のシリカ粒子のチタニアカプセル化は、エタノール/アセトニトリル混合系で分散度の低い高単分散な粒子が得られた。光学的な手法により粒子形状を評価したところ、チタニア粒子およびチタニアカプセル化シリカ粒子の配列体は反射スペクトルおよび透過スペクトルにピークを示し、配列体が球状単分散粒子で構成されていることがわかった。また、金ナノ粒子カプセルシリカ粒子は、金ナノ粒子のプラズモン吸収に起因するピークが観察され、単核カプセル化粒子であることがわかった。

# 論文審査結果の要旨

現在、金属酸化物微粒子は誘電体、光触媒、光電子材料などに用いられ、その純度や粒子形態の制御は重要課題のひとつである。金属アルコキシド重合法は純度の高い粒子を生成する点に優れるが、粒子形態を十分に制御できていないのが現状である。本論文は粒子形態の制御因子の探索を行い、これに基づき粒子の合成法の開発を試み、粒子の光学的特性についてまとめたもので、全6章より構成されている。

第1章では、本研究の背景と目的を述べている。

第2章では、シリコンアルコキシド重合法を対象とし、粒子形態に対する溶媒の影響について検討を行い、成長中の粒子および反応終了後の粒子のゼータ電位測定から、シリコンアルコキシド重合法において溶媒がもたらす影響は、主に粒子間の静電反発力であることを明らかにした。

第3章では、チタニウムアルコキシドの加水分解によるチタニア粒子合成実験を行っている。分散粒子の合成には塩基性溶液中でチタノール基の解離を促進する必要があることを示した。次に、反応系に種々の第二溶媒を導入して粒子を合成した実験において、エタノール/アセトニトリル混合系で球状単分散粒子が生成することをみいだした。また、この混合系では粒子間に非静電的な相互作用が働くことを示し、粒子の球状化に影響することを指摘した。合成した球状単分散チタニア粒子は自己組織化により配列体を形成し、粒子配列型フォトニック結晶となることを示した。

第4章では、シリコンアルコキシド重合法を用いた金ナノ粒子の直接カプセル化を試み、生成粒子形態の支配因子を十分考慮すれば、従来のように煩雑な操作を行わずに、単核カプセル化粒子が合成できることを示した。作製したカプセル化粒子分散液の透過スペクトルを測定し、Mie理論から導かれる値と比較することにより、本合成法で得られた粒子の光散乱特性が理論的に説明しうることを明らかにした。

第5章では、単分散シリカ粒子のチタニアカプセル化を試み、チタニア粒子単体では従来困難な高単分散性粒子の合成に成功した。さらに、作製した粒子は自己組織化によって規則配列し、その透過スペクトルから、本法で合成した粒子がフォトニクス結晶作製に適した高単分散性の粒子であることを明らかにした。

第6章は本論文の総括である。

以上、要するに本論文は、粒子形態の支配因子を明らかにし、球状単分散粒子とカプセル化粒子の合成法を開発したもので、化学工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格を認める。